

JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy of the
following application as filed with this Office.

Date of Application: December 18, 2002

Application Number: Patent Application No. 2002-366037
[ST.10/C]: [JP2002-366037]

Applicant(s): HONDA MOTOR CO., LTD.

October 2, 2003

Commissioner,
Japan Patent Office Yasuo IMAI

Certificated No. 2003 - 3081477

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年12月18日
Date of Application:

出願番号 特願2002-366037
Application Number:

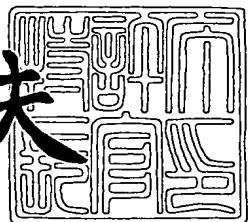
[ST. 10/C] : [JP2002-366037]

出願人 本田技研工業株式会社
Applicant(s):

2003年10月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 PSF63391HT

【提出日】 平成14年12月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/02

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 新海 洋

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 高山 克彦

【特許出願人】

【識別番号】 000005326

【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077805

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐藤 辰彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100077665

【弁理士】

【氏名又は名称】 千葉 剛宏

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015174

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711295

【ブルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】

膜-電極構造体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

触媒を担持した電子伝導性材料とイオン伝導性材料とを含む触媒ペーストをシート状支持体上に塗布し、乾燥させて、電極触媒層を形成する工程と、

高分子電解質膜の両面に該電極触媒層を熱転写し、該高分子電解質膜の両面に該電極触媒層が接合された積層体を形成する工程と、

撥水性材料と電子伝導性材料とを含む第1のスラリーを炭素基材層上に塗布し、乾燥させて、第1の下地層を形成し、次いで電子伝導性材料とイオン伝導性材料とを含む第2のスラリーを該第1の下地層上に塗布し、乾燥させて、表面粗さの最大高さ R_{max} が $40 \mu m$ 以下である第2の下地層を形成して、該炭素基材と両下地層とからなる拡散電極を形成する工程と、

該積層体の該電極触媒層上に、予め形成された該拡散電極を、該第2の下地層を介して積層し加熱下に押圧して、該積層体と該拡散電極とを一体化する工程とを備えることを特徴とする膜-電極構造体の製造方法。

【請求項 2】

前記第2の下地層は、単位面積に対する表面積の比が1.25以下である表面粗さを備えるように形成されることを特徴とする請求項1記載の膜-電極構造体の製造方法。

【請求項 3】

前記第2のスラリーは細孔形成材料を含むことを特徴とする請求項1または請求項2記載の膜-電極構造体の製造方法。

【請求項 4】

前記両下地層は、前記拡散電極の厚さ方向に0.5リットル/ cm^2 /分の流量で空気を流通したときに、該拡散電極の一方の面と他方の面との差圧が100～300mmAqの範囲になるように形成されることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項記載の膜-電極構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、固体高分子型燃料電池に用いられる膜ー電極構造体の製造方法に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

石油資源が枯渇化する一方、化石燃料の消費による地球温暖化等の環境問題が深刻化している。そこで、二酸化炭素の発生を伴わないクリーンな電動機用電力源として燃料電池が注目されて広範に開発され、一部では実用化され始めている。前記燃料電池を自動車等に搭載する場合には、高電圧と大電流とが得やすいことから、高分子電解質膜を用いる固体高分子型燃料電池が好適に用いられる。

【0003】

前記固体高分子型燃料電池に用いる膜ー電極構造体として、図4示のように、白金等の触媒がカーボンブラック等の炭素粒子に担持させた触媒粒子がイオン伝導性高分子バインダーにより一体化されることにより形成されている一対の電極触媒層3，3を備え、両電極触媒層3，3の間にイオン導伝可能な高分子電解質膜1を挟持すると共に、各電極触媒層3，3の上に、拡散電極5，5を積層した膜ー電極構造体10が知られている。前記膜ー電極構造体10は、さらに各拡散電極5，5の上に、ガス通路を兼ねたセパレータを積層することにより、固体高分子型燃料電池を構成する。

【0004】

前記固体高分子型燃料電池では、一方の電極触媒層3を燃料極として該燃料極側の拡散電極5を介して水素、メタノール等の還元性ガスを導入し、他方の電極触媒層3を酸素極として該酸素極側の拡散電極5を介して空気、酸素等の酸化性ガスを導入する。このようにすると、燃料極側では、前記電極触媒層3に含まれる触媒の作用により、前記還元性ガスからプロトンが生成し、前記プロトンは高分子電解質膜1を介して、前記酸素極側の電極触媒層3に移動する。そして、前記プロトンは、前記酸素極側の電極触媒層3で、該電極触媒層3に含まれる触媒

の作用により、該酸素極に導入される前記酸化性ガスと反応して水を生成する。従って、前記燃料極と酸素極とを導線により接続することにより電流を取り出すことができる。

【0005】

ところで、膜一電極構造体10では、拡散電極4を形成するカーボンペーパー5は炭素繊維をシート状に形成したものであり、表面に凹凸が形成されているために、該カーボンペーパー5を電極触媒層3に直接積層したのでは、カーボンペーパー5と電極触媒層3との間で十分な密着性が得られない。そこで、カーボンペーパー5上に、カーボンブラック等の電子伝導性材料とポリテトラフルオロエチレン（P T F E）粒子等の撥水性材料とを含む下地層6を形成して拡散電極4の表面の凹凸を低減し、下地層6を介して電極触媒層3に積層し、加熱下に押圧することにより、膜一電極構造体10が製造されている（例えば特許文献1参照。）。

【0006】

しかしながら、前記従来の製造方法では、下地層6により拡散電極4の表面の凹凸を低減する効果が不十分であり、電極触媒層3と拡散電極5との間で十分な密着性を得ることができないことがあるとの不都合がある。前記電極触媒層3と前記拡散電極5との間で十分な密着性を得ることができないと、前記膜一電極構造体10を用いて固体高分子型燃料電池を構成したときに、抵抗過電圧が大きくなり、発電性能が低減する。

【0007】

【特許文献1】

特開平3-84866号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる不都合を解消して、電極触媒層と拡散電極との間で優れた密着性を得ることができる膜一電極構造体の製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

かかる目的を達成するために、本発明の膜ー電極構造体の製造方法は、触媒を担持した電子伝導性材料とイオン伝導性材料とを含む触媒ペーストをシート状支持体上に塗布し、乾燥させて、電極触媒層を形成する工程と、高分子電解質膜の両面に該電極触媒層を熱転写し、該高分子電解質膜の両面に該電極触媒層が接合された積層体を形成する工程と、撥水性材料と電子伝導性材料とを含む第1のスラリーを炭素基材層上に塗布し、乾燥させて、第1の下地層を形成し、次いで電子伝導性材料とイオン伝導性材料とを含む第2のスラリーを該第1の下地層上に塗布し、乾燥させて、表面粗さの最大高さ R_{max} が $4.0 \mu m$ 以下である第2の下地層を形成して、該炭素基材と両下地層とからなる拡散電極を形成する工程と、該積層体の該電極触媒層上に、予め形成された該拡散電極を、該第2の下地層を介して積層し加熱下に押圧して、該積層体と該拡散電極とを一体化する工程とを備えることを特徴とする。

【0010】

本発明の製造方法では、拡散電極を形成する際に、まず、炭素基材層上に第1の下地層を形成し、さらに該第1の下地層上に第2のスラリーを塗布し、乾燥させて、第2の下地層を形成する。前記第2の下地層は、前記第1の下地層上に塗布して、乾燥させることにより、該第1の下地層との間で優れた密着性を得ることができ。また、前記第2の下地層は、電子伝導性材料とイオン伝導性材料とを含むので、表面粗さの最大高さ R_{max} が $4.0 \mu m$ 以下になるようにすることができ、前記拡散電極表面の凹凸を十分に低減することができる。

【0011】

次に、本発明の製造方法では、前述のように予め前記第1の下地層の上に前記第2の下地層を形成した拡散電極を、該第2の下地層を介して前記電極触媒層に積層し、加熱下に押圧する。前記拡散電極の表面は、前記第2の下地層により凹凸が低減されているので、前述のように前記第2の下地層を介して前記電極触媒層に積層し、加熱下に押圧することにより、該電極触媒層と確実に接合することができ、該拡散電極と該電極触媒層との間で優れた密着性を得ることができる。

【0012】

前記第2の下地層は、表面粗さの最大高さ R_{max} が $40 \mu m$ を超えるときには
、前記拡散電極表面の凹凸を低減する効果を十分に得ることができない。

【0013】

また、本発明の製造方法は、前記第2の下地層が、単位面積に対する表面積の比が1.25以下である表面粗さを備えることを特徴とする。前記第2の下地層は、前記表面粗さを備えることにより、さらに確実に前記拡散電極表面の凹凸を低減することができる。前記第2の下地層が、単位面積に対する表面積の比が1.25を超える表面粗さを備えるときには、前記拡散電極表面の凹凸を低減する効果を十分に得ることができないことがある。

【0014】

また、本発明の製造方法は、前記第2のスラリーが細孔形成材料を含むことを特徴とする。前記細孔形成材料としては、炭素繊維等を挙げることができる。前記細孔形成材料を含む前記第2のスラリーを前記第1の下地層上に塗布して、乾燥させることにより、前記炭素繊維同士の間に細孔が形成された前記第2の下地層を得ることができ、該細孔を介して前記還元性ガスまたは酸化性ガスを拡散させることができる。

【0015】

また、本発明の製造方法は、前記両下地層は、前記拡散電極の厚さ方向に0.5リットル/ cm^2 /分の流量で空気を流通したときに、該拡散電極の一方の面と他方の面との差圧が100~300mmAqの範囲になるように形成されることを特徴とする。本発明の製造方法によれば、前記差圧が前記範囲にあるときには、前記拡散電極表面の凹凸を低減して、該拡散電極と前記電極触媒層との間の密着性に優れた膜-電極構造体を得ることができる。

【0016】

前記差圧が100mmAq未満であるときには、前記第2のスラリーの塗布量が少なく、前記拡散電極表面の凹凸を低減する効果を十分に得ることができないことがある。また、前記差圧が300mmAqを超えるときには、前記第2のスラリーの塗布量は十分であり、前記拡散電極表面の凹凸を十分に低減することができるが、該拡散電極のガス拡散性が低くなり、形成された該膜-電極構造体に

より十分な発電性能が得られないことがある。

【0017】

【発明の実施の形態】

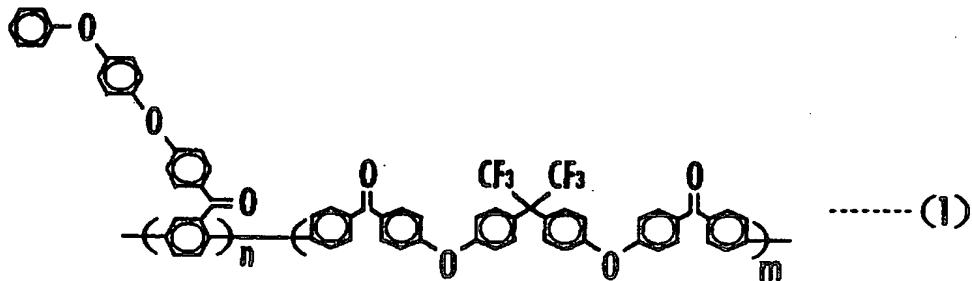
次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。図1は本実施形態の膜-電極構造体の製造方法を模式的に示す製造工程図であり、図2は本実施形態の膜-電極構造体の発電性能を示すグラフ、図3は本実施形態の膜-電極構造体の拡散電極の差圧と発電性能との関係を示すグラフである。

【0018】

本実施形態の製造方法では、まず、式(1)で示されるポリアリーレン系ポリマーに濃硫酸を加えてスルホン化し、スルホン化ポリアリーレン系ポリマーを調製し、該スルホン化ポリアリーレン系ポリマーをN-メチルピロリドン等の溶媒に溶解して高分子電解質溶液を調製する。あるいは次式(2)で示されるスルホン化ポリアリーレン化合物をN-メチルピロリドン等の溶媒に溶解して高分子電解質溶液を調製する。

【0019】

【化1】



$$n : m = 1 : 1$$

【0020】

そして、前記高分子電解質溶液からキャスト法により成膜し、オーブンにて乾燥することにより、図1(a)に示すように、例えば乾燥膜厚30~50μmの高分子電解質膜1を形成する。

【0021】

尚、前記スルホン化ポリアリーレン系ポリマーとしては、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド等のスルホン化物を用いるようにしてもよい。前記スルホン化ポリアリーレン系ポリマーによれば、前述の方法と同一の方法により、高分子電解質膜1を形成することができる。

【0022】

次に、白金等の触媒をカーボンブラック（ファーネスブラック）等の電子伝導性材料に、例えば触媒：電子伝導性材料=1：1の重量比で担持させて触媒粒子を調製する。次に、前記触媒粒子を、イオン伝導性材料溶液としてのパーカルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュポン社製ナフィオン（商品名））溶液に、例えば触媒粒子：イオン伝導性材料=1：1の重量比で均一に分散させることにより、触媒ペーストを調製する。

【0023】

次に、図1（b）示のフッ素樹脂系離型フィルム2上に、前記触媒ペーストを触媒量が例えば0.5mg/cm²となるようにスクリーン印刷し、例えば100℃の温度で30分間乾燥させて、電極触媒層3を形成する。次に、図1（c）示のように、高分子電解質膜1を一対の電極触媒層3, 3で挟持し、フッ素樹脂系離型フィルム2上からホットプレスする。

【0024】

前記ホットプレスは、例えば、100～150℃の範囲の温度で、1～5MPaの範囲の面圧を掛け、5～30分間行う。この結果、電極触媒層3が高分子電解質膜1側に転写され、高分子電解質膜1と接合される。次いで、フッ素樹脂系離型フィルム2を剥離すると、図1（d）示のように、高分子電解質膜1が一対の電極触媒層3, 3で挟持された積層体4が得られる。

【0025】

次に、図1（e）示の拡散電極5を形成する。拡散電極5の形成は、まず、撥水性材料としてのポリテトラフルオロエチレン（PTFE）粒子と、電子伝導性材料としてのカーボンブラックとを、例えば撥水性材料：電子伝導性材料=6：4の重量比で混合して得られた混合物をエチレングリコールに均一に分散させる

ことにより、第1のスラリーを調製する。そして、前記第1のスラリーを、炭素基材層としてのカーボンペーパー6上に塗布して、乾燥させることにより、例えば乾燥膜厚 $10 \sim 40 \mu\text{m}$ の第1の下地層7を形成する。

【0026】

次に、電子伝導性材料としてのカーボンブラックと、細孔形成材料としての炭素繊維（例えば、昭和电工株式会社製VGC F（商品名））とを、イオン伝導性材料溶液としてのパーカルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュポン社製ナフィオン（商品名））溶液に添加して、例えば電子伝導性材料：細孔形成材料：イオン伝導性材料=1:1:1の重量比で混合し、超音波を例えば10分間照射して均一に分散させることにより、第2のスラリーを調製する。そして、前記第2のスラリーを、第1の下地層7上に塗布して、例えば 100°C の温度で30分間乾燥させることにより、例えば乾燥後の塗布量が $0.1 \sim 1.2 \text{ mg/cm}^2$ の第2の下地層8を形成する。

【0027】

この結果、カーボンペーパー6上に第1の下地層7を備え、下地層7上にさらに第2の下地層8を備える拡散電極5が形成される。前記下地層8は、前記炭素繊維を含む前記第2のスラリーにより形成されているので、該炭素繊維間の間隙に細孔が形成された多孔質体となっている。

【0028】

拡散電極5が形成されたならば、次に図1(f)に示すように、拡散電極5を、第2の下地層8を介して電極触媒層3に積層し、カーボンペーパー6上からホットプレスする。前記ホットプレスは、例えば、 $100 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で、 $1 \sim 5 \text{ MPa}$ の範囲の面圧を掛け、5~30分間行う。この結果、拡散電極5が第2の下地層8を介して電極触媒層3に接合された膜-電極構造体9が得られる。

【0029】

次に、第2の下地層8の乾燥後の塗布量を 0.35 mg/cm^2 とした膜-電極構造体9（実施例1）、該塗布量を 0.70 mg とした膜-電極構造体9（実施例2）、第2の下地層8を全く形成していない図4示の膜-電極構造体10（

比較例1)について、表面粗さの最大高さ R_{max} 、単位面積に対する表面積の比、拡散電極4の厚さ方向に0.5リットル/ cm^2 /分の流量で空気を流通したときの該拡散電極4の一方の面と他方の面との差圧を測定した。結果を表1に示す。

【0030】

また、前記実施例1, 2の膜-電極構造体9と、比較例1の膜-電極構造体10とを用いて発電を行った。このときの電流密度に対する端子電圧の変化を図2に示す。

【0031】

【表1】

| | R_{max} (μm) | 表面積/ 単位面積 | 差圧 (mmAq) |
|------|--------------------------------|--------------|--------------|
| 実施例1 | 32.5 | 1.23 | 220 |
| " 2 | 30 | 1.21 | 300 |
| 比較例1 | 43 | 1.28 | 50 |

【0032】

表1と図2とから、表面粗さの最大高さ R_{max} が40 μm 以下であり、単位面積に対する表面積の比が1, 25以下であり、拡散電極4の一方の面と他方の面との差圧が100~300 mm Aqの範囲にある実施例1, 2の膜-電極構造体9によれば、前記 R_{max} が40 μm を超え、単位面積に対する表面積の比が1, 25を超え、前記差圧が100 mm Aq未満である比較例1の膜-電極構造体10よりも、優れた発電性能を得ることができることが明らかである。

【0033】

図2のように、第2の下地層8を形成した膜-電極構造体9(実施例1, 2)において優れた発電性能が得られることから、膜-電極構造体9では、電極触媒層3と拡散電極5との間で優れた密着性が得られていることが明らかである。

【0034】

次に、第2の下地層8の乾燥後の塗布量を0～12mg/cm²の範囲で变量して、拡散電極4の厚さ方向に0.5リットル/cm²/分の流量で空気を流通したときの該拡散電極4の一方の面と他方の面との差圧が50～350mmAqの範囲で变量された膜-電極構造体9を製造して、発電を行った。前記各膜-電極構造体9について、前記差圧と、電流密度0.7A/cm²、1.4A/cm²のときの端子電圧との関係を図3に示す。

【0035】

図3から、前記差圧が100～300mmAqの範囲にある膜-電極構造体9によれば、前記差圧が100mmAq未満または300mmAqを超える膜-電極構造体9よりも優れた発電性能を得ることができることが明らかである。

【0036】

尚、本実施形態では、スルホン化ポリアリーレン系ポリマーからなる高分子電解質膜1を用いる場合を例として説明しているが、高分子電解質膜1はイオン伝導性を備える高分子体であればよく、このような高分子体として例えばパーカルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュポン社製ナフィオン（商品名））等を挙げることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の膜-電極構造体の製造方法の一例を模式的に示す製造工程図。

【図2】

本発明の膜-電極構造体の発電性能の一例を示すグラフ。

【図3】

本発明の膜-電極構造体の発電性能の一例を示すグラフ。

【図4】

従来の膜-電極構造体の一構成例を示す説明的断面図。

【符号の説明】

1…高分子電解質膜、2…シート状支持体、3…電極触媒層、4…積層体、5…拡散電極、6…炭素基材層、7…第1の下地層、8…第2の下地層、9…膜-電極構造体。

ARENT FOX KINTNER PLOTKIN & KAHN, PLLC
1050 Connecticut Avenue, N.W., Suite 400

Washington, D.C. 20036-5339

Docket No. 101175-00040

Serial No.: New Application Filed: November 26, 2003

Inventor: TANI et al

【書類名】

【図 1】

FIG. 1 (a)

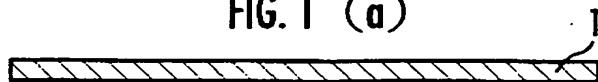


FIG. 1 (b)



FIG. 1 (c)

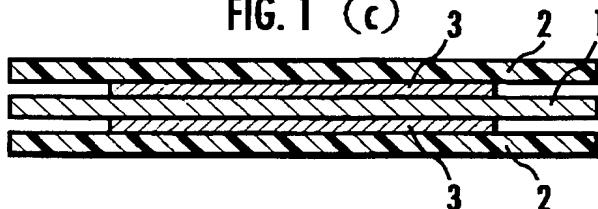


FIG. 1 (d)

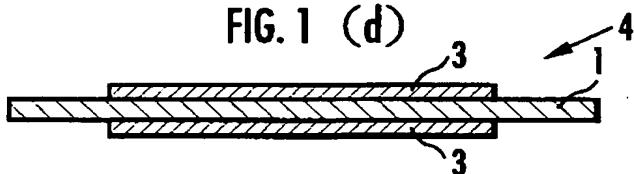


FIG. 1 (e)

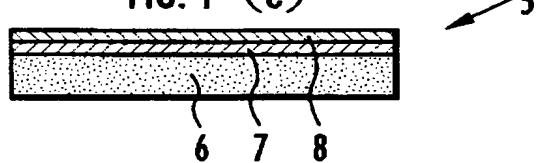
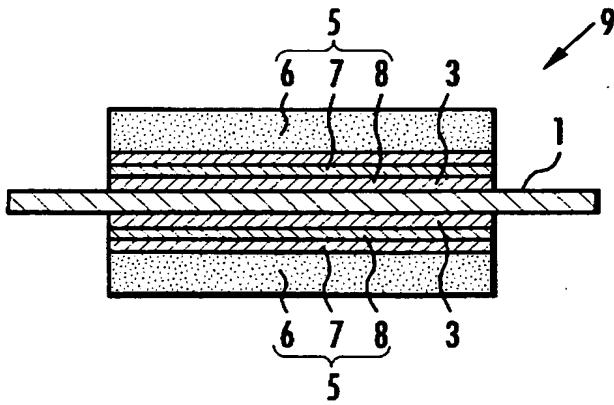


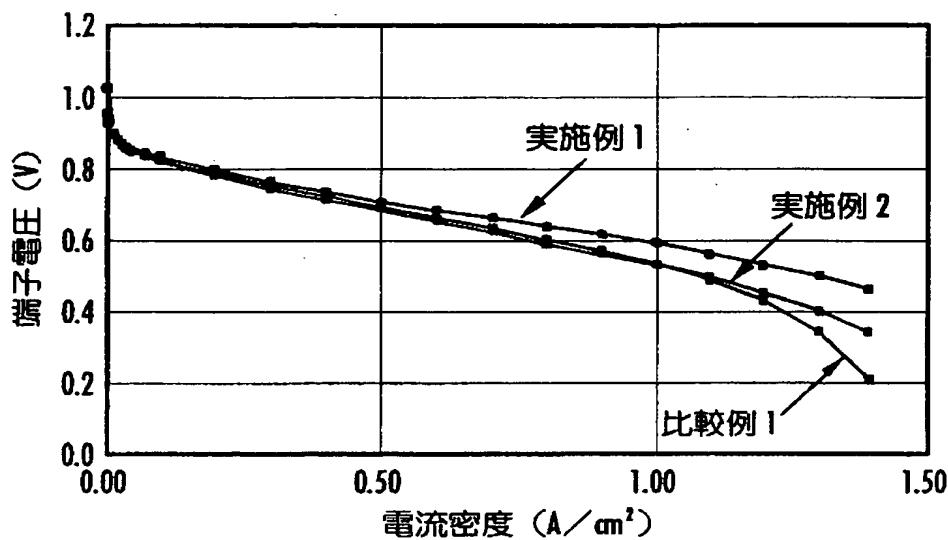
FIG. 1 (f)



AREN'T FOX KINTNER PLOTKIN & KAHN, PLLC
 1050 Connecticut Avenue, N.W., Suite 400
 Washington, D.C. 20036-5339
 Docket No. 101175-00040
 Serial No.: New Application Filed: November 26, 2003
 Inventor: TANI et al

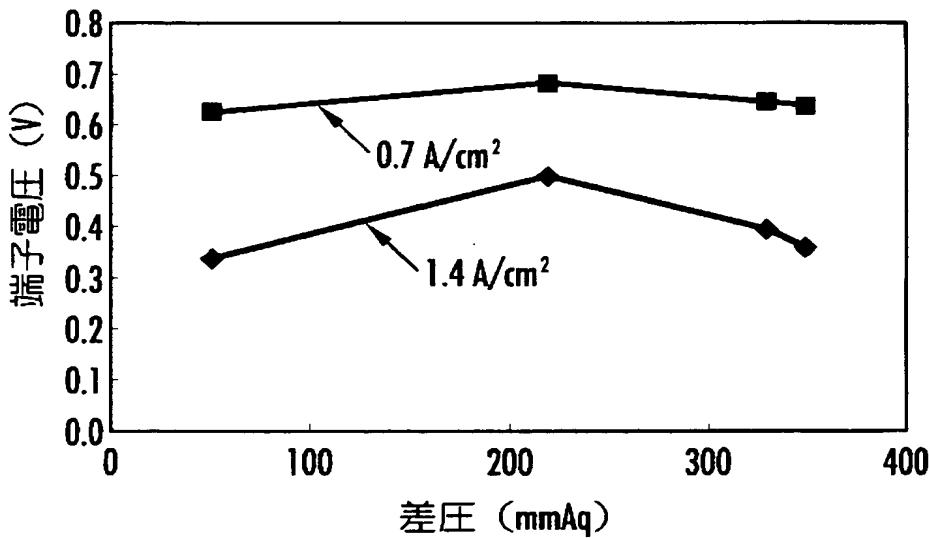
【図 2】

FIG.2



【図 3】

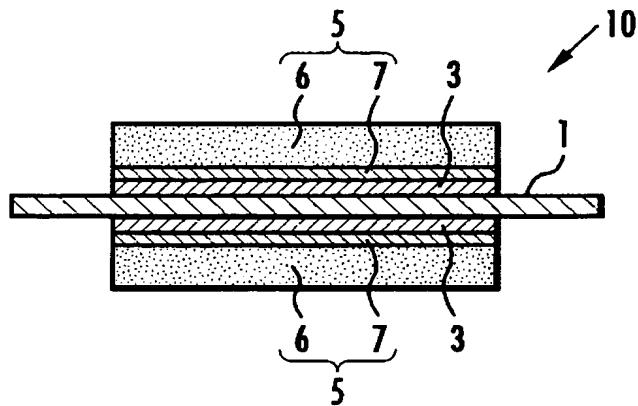
FIG. 3



ARENT FOX KINTNER PLOTKIN & KAHN, PLLC
1050 Connecticut Avenue, N.W., Suite 400
Washington, D.C. 20036-5339
Docket No. 101175-00040
Serial No.: New Application Filed: November 26, 2003
Inventor: TANI et al

【図 4】

FIG. 4



【書類名】要約書**【要約】**

【課題】 電極触媒層と拡散電極との間で優れた密着性が得られる膜ー電極構造体の製造方法を提供する。

【解決手段】 触媒ペーストをシート状支持体2上に塗布し、乾燥させて、電極触媒層3を形成する。高分子電解質膜1の両面に電極触媒層3，3を熱転写し、積層体4を形成する。第1のスラリーを炭素基材層6上に塗布し、乾燥させて、第1の下地層7を形成し、次いで第2のスラリーを下地層7上に塗布し、乾燥させて、表面粗さの最大高さ R_{max} が $4.0\ \mu m$ 以下の第2の下地層8を形成し、拡散電極5を形成する。電極触媒層3上に拡散電極5を、下地層8を介して積層し加熱下に押圧して、積層体4と拡散電極5とを一体化する。下地層8は、単位面積に対する表面積の比が1.25以下の表面粗さを備える。第2のスラリーは細孔形成材料を含む。下地層8は、拡散電極4の表裏両面の差圧が $100\sim300\ m\ A\ q$ の範囲になるように形成される。

【選択図】 図1

特願 2002-366037

出願人履歴情報

識別番号 [000005326]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区南青山二丁目1番1号

氏 名 本田技研工業株式会社